

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149705

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C07C265/14

C07C263/04

C07C263/18

(21)Application number : 06-207242

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 31.08.1994

(72)Inventor : LAQUA GERHARD
BRUCHMANN BERND DR
WOLFF STEFAN

(30)Priority

Priority number : 93 4331085 Priority date : 13.09.1993 Priority country : DE

(54) STABLE POLYISOCYANATE COMPOSITION OBTAINABLE BY PHOSGENE-FREE METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize in a suitable method an aliphatic (alicyclic) polyisocyanate obtained by a phosgene-free reaction without exerting an adverse effect on the reactivity of the polyisocyanate.

CONSTITUTION: There is provided a stable aliphatic (alicyclic) polyisocyanate composition comprising (i) an aliphatic (alicyclic) polyisocyanate prepared by a phosgene-free method, particularly by thermal cleavage of an aliphatic (alicyclic) polycarbamic acid and (ii) carbon dioxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149705

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 265/14		8829-4H		
263/04				
263/18				

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-207242	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン カールーポッシュェストラーセ 38
(22) 出願日	平成6年(1994)8月31日	(72) 発明者	ゲールハルト、ラクア ドイツ、68167、マンハイム、ネカルプロ メナーデ、20
(31) 優先権主張番号	P 4 3 3 1 0 8 5 . 0	(72) 発明者	ベルント、ブルフマン ドイツ、67069、ルートヴィヒスハーフェ ン、ギゼルヘルシュトラーセ、79
(32) 優先日	1993年9月13日	(74) 代理人	弁理士 田代 蒸治
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスゲン不存在法により得られるポリイソシアネート安定組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリイソシアネートの反応性に悪影響を及ぼすことなく、ホスゲン不存在反応により得られる脂肪族(脂環式)ポリイソシアネートを適当な方法により安定化させること。

【構成】 (1) ホスゲン不存在法、ことに脂肪族(脂環式)ポリカルバミン酸の熱開裂により製造される脂肪族(脂環式)ポリイソシアネートと、(11) 二酸化炭素とを含有する脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート安定組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ホスゲン不存在法により製造される脂肪族(脂環式)ポリイソシアネートと、(i i) 二酸化炭素とを含有する脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート安定組成物。

【請求項2】 (i) 脂肪族(脂環式)ポリカルバミン酸エステルの熱開裂により得られる脂肪族(脂環式)ポリイソシアネートと、(i i) 二酸化炭素とを含有する脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート安定組成物。

【請求項3】 脂肪族ポリイソシアネート(i)として1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを、あるいは脂環式ポリイソシアネート(i)として1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンを含有する、請求項(1)あるいは(2)による脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート安定組成物。

【請求項4】 二酸化炭素(i i)を全量に対して0.004から0.3重量%含有する、請求項(1)あるいは(2)による脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート安定組成物。

【請求項5】 二酸化炭素含有分を全量に対して0.004から0.3重量%にすることを特徴とする、ホスゲン不存在法により得られた脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート組成物の貯蔵寿命を改善する方法。

【請求項6】 二酸化炭素含有分を全量に対して0.004から0.3重量%にすることを特徴とする、脂肪族(脂環式)ポリカルバミン酸エステルの熱開裂により得られた脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート組成物の貯蔵寿命を改善する方法。

【請求項7】 脂肪族ポリイソシアネートとして1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを、あるいは脂環式ポリイソシアネートとして1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンを含有することを特徴とする請求項(5)あるいは(6)による方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明はホスゲンを使用しない方法(以下ホスゲン不存在法と称する)、ことに脂肪族(脂環式)ポリカルバメートの熱開裂により得られる脂肪族(脂環式)ポリイソシアネート組成物を、二酸化炭素の添加により安定化する方法、この安定化法により得られる組成物に関する。

【0002】

【従来技術】有機ポリイソシアネート、例えば芳香族の脂環式、脂肪族2官能性および多官能性ポリイソシアネートは、種々の方法で製造され得る(Annalen der Chemie 562 (1949) 75頁以降)。有機ポリイソシアネートの製造を、有機ポリアミンのホスゲン化により対応するポリカルバモイルクロ

イドとし、これを熱開裂により有機ポリイソシアネートと塩化水素にする方法で行うことは、工業的にことに有用であることが実証されており、従って現在ではこの製造方法のみが工業的に使用されている。

【0003】しかしながら、この方法の問題点は、塩素がホスゲン、カルバモイルクロライドを経て高率で塩化水素に転化すること、ホスゲンが有毒であり、これに関連して高額の安全対策コストを必要とすること、反応混合物が腐蝕性であること、通常使用される溶媒が不安定であること、塩素を含有し、また含有しない副生成物をもたらされ、これらがポリイソシアネートの物理的特性、例えば色、粘度、蒸気圧、化学的特性、例えば反応性、貯蔵寿命など、およびこのようなポリイソシアネートから製造されるポリイソシアネート重付加物の機械的特性の測定に決定的な役割を果たすことなどである。

【0004】従って、ホスゲンを使用することなく、ホスゲン不存在法によって、有機の、ことに芳香族のポリイソシアネートを製造しようとする試みは、枚挙にいとまがない。

【0005】ヨーロッパ特願公告0126299号公報(米国特許4596678号明細書)、同0126300号公報(米国特許4596679号明細書)、同公開0355443号公報(米国特許5087739号明細書)には、脂肪族(脂環式)ジイソシアネート、例えばヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート(HDI)および/あるいはアルキレン基が炭素原子6個を有する異性体脂肪族ジイソシアネートおよび1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)が、循環法により、脂肪族(脂環式)ジアミンを尿素およびアルコールと反応させ、必要に応じてN-置換カルバメート、ジアルキルカルボネートおよびその他の副生成物を反応処理から再循環させて、脂肪族(脂環式)ビスカルバメートをもたらす、これを熱開裂処理して対応するジイソシアネートおよびアルコールとすることにより得られる旨記載されている。

【0006】しかしながら、製造方法の態様に依じて、生成する有機ポリイソシアネートは、種々の構造が未知である副生成物を含有し、ことに塩素含有副生成物は組成物の貯蔵寿命、反応性および着色ないし帯色に影響を及ぼす。

【0007】例えば米国特許3330849号明細書によれば、有機ポリイソシアネートは、スルホニルイソシアネートの添加により安定化され、脱色され、沈殿せしめられる。また米国特許3373182号明細書によれば、ナフテン酸の金属塩、例えばカドミウム、コバルト、銅、鉛、マンガン、亜鉛塩の添加により、イソシアネートの加水分解可能塩素分は低減され得る。また米国特許3384653号、同3449256号各明細書には、160から250℃においてトリアルキルホスフェ

3

ートで処理することにより4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの貯蔵寿命を改善することが記載されている。また米国特許3458558号明細書によれば、有機イソシアネート中の加水分解性塩素化合物も、100℃以上の温度において、銅、銀、ニッケル、鉄、亜鉛により低減され得る。さらに米国特許3479393号明細書によれば、トリアルキルアミノボランはイソシアネートを安定化し、無色化する。米国特許3535359号明細書によれば、オルト炭酸エステルは、有機イソシアネートを安定化し、粘度を増大させるに適する。米国特許3585229号明細書によれば、ジフェニルメタンジイソシアネートを含有するポリイソシアネート混合物は、ジフェニルデシルホスファイトの添加により脱色され得る。米国特許3692813号明細書によれば、有機ポリイソシアネートは、少なくとも1個の式-O-CO-NCO基を有するオキシカルボニルイソシアネートにより分解安定化され得る。米国特許3715381号明細書によれば、有機ポリイソシアネートを安定化させ、無色化するために2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが使用される。米国特許3970680号明細書によれば、ジフェニルメタンイソシアネートは、3級アミンの添加により安定化され得る。米国特許4065362号明細書によれば、有機イソシアネートは、100℃以上の温度でメルカプトベンゾチアゾールの金属塩、アルキル置換ジチオカルバミン酸の金属塩、アルキル置換フェノール、チオビスフェノール、あるいはトリアルキルホスファイトで処理することにより精製され得る。米国特許3247236号明細書によれば、ジアミンをホスゲンと反応させ、蒸留により精製させて得られるジイソシアネートは、二酸化炭素あるいは二酸化硫黄の添加により安定化され得る。しかしながら、この反応の欠点は、二酸化硫黄がポリイソシアネートによく溶解されること、脱色が貯蔵の間にもたらされることである。またさらに他の欠点は二酸化炭素で安定化されたポリイソシアネートが、著しい困難を克服しなければ、三量体化反応がもたらされ得ないことである。また西独特願公開3806276号公報によれば、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体化のために、残留分が20ppm以下となるまで二酸化炭素をこのジイソシアネートから除去されねばならないとしている。なおこの直前に言及した米国特許3247236号明細書および上述した特許文献には、いずれもホスゲン不存在法により得られた有機ポリイソシアネートの安定化について全く触れるところがない。

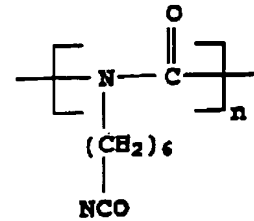
【0008】ホスゲン不存在法により、ことに脂肪族（脂環式）ポリカルバメートの熱開裂により得られる脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートは、貯蔵寿命が短い。その不安定性は、加水分解可能な塩素化合物の不含有および例えばオリゴマー形成を促進する未詳構造触媒不純物の存在に基因する。低温度、例えば+5℃あるい

4

はそれ以下の温度においては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）は、下式で示される線形HDIオリゴマーを形成する傾向がある。

【0009】

【化1】



粘度の上昇に伴う分子量の増大は、ポリイソシアネートは例えばHDIのゲル化をもたらす可能性がある。このような精製物は取扱いが厄介であって、ポリイソシアネート重付加物に再現可能に転化され得ず、従って廃棄するほかない。高い貯蔵温度において、ホスゲン不存在反応により得られるHDIの反応性は著しく低減され、これはことに4級アンモニウム水酸化物を触媒として使用する三量体化反応において甚だしい。これにより、ことに被覆剤ないし塗布剤用材料としてもはや使用し得ないような著しく着色されたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートがもたらされる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明により解決されるべき技術的課題は、ポリイソシアネートの反応性に悪影響を及ぼすことなく、ホスゲン不存在反応により得られる脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートを適当な方法により安定化させることである。

【0011】

【発明を解決するための手段】しかるに上述した技術的課題は、安定化剤として二酸化炭素を使用することにより解決され得ることが本発明者らにより見出された。

【0012】従って本発明の対象は、（1）ホスゲン不存在法、ことに脂肪族（脂環式）ポリカルバメートの熱開裂により製造された脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートと、（11）二酸化炭素とを含有する脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート安定組成物である。

【0013】二酸化炭素を添加した結果、全く意外なことに、脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートの反応性とそのカラーナンバーを、室温における少なくとも2週間の貯蔵期間にわたり安定化することができた。また意外にも、三量体化触媒として4級アンモニウム化合物、ことにN, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)-アンモニウム-2-エチルヘキサノエートを使用して、脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートの三量体化を全く困難なく行うことができたのである。すなわちホスゲン化によりポリイソシアネート単量体から高い二酸化炭素含有分の存在下に、高カラーナンバーのイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートが得られたとす

る前述の西独特願公開3806276号公報の開示に反して、新規の脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート組成物の三量体化においては、カラーナンバーがさらに低減され、従って付加的改善がもたらされたことになる。

【0014】本発明による新規のポリイソシアネート組成物は、どのような脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートを含有するものであってもよい。ただしこれはホスゲンの不存在下に適宜の方法で製造されたものでなければならぬ。この場合、脂肪族（脂環式）ポリカルバメートの熱開裂反応により得られた脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートがことに好ましく、有利に使用され得ることが実証されている。有利な脂肪族ポリイソシアネートは、直鎖もしくは分岐アルキレン鎖中に3から16個、ことに4から12個の炭素原子を有するのが好ましい。また適当な脂環式ポリイソシアネートは、シクロアルキレン基中に4から18個、ことに6から15個の炭素原子を有するのが好ましい。具体的に例示すれば、1, 4-ジイソシアネートブタン、2-エチル-1, 4-ジイソシアネートブタン、1, 5-ジイソシアネートペンタン、2-メチル-1, 5-ジイソシアネートペンタン、2, 2-ジメチル-1, 5-ジイソシアネートペンタン、2-エチル-2-プロピル-1, 5-ジイソシアネートペンタン、2-エチル-2-ブチル-1, 5-ジイソシアネートペンタン、2-アルコキシメチレン-1, 5-ジイソシアネートペンタン、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4'-および2, 2, 4'-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、1, 7-ジイソシアネートヘプタン、1, 8-ジイソシアネートオクタン、1, 10-ジイソシアネートデカン、1, 12-ジイソシアネートドデカン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、2, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン異性体混合物、1, 3-ジイソシアネートシクロヘキサン、ジイソシアネートシクロヘキサン異性体混合物、1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンである。ことに好ましい脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートは、ヘキサメチレン-6-ジイソシアネート、アルキレン基が6個の炭素原子を有する異性体脂肪族ジイソシアネート、この異性体混合物および1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0015】前述したように、脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートはことに対応するジカルバメートの熱開裂により得られるものが好ましい。この開裂反応は、例えば150から300℃、ことに180から250℃の温度、0.001から2バール、ことに1から200ミリバールの圧力で、触媒の不存在下、ことに存在下、適当な開裂反応装置、例えば薄層エバポレータ、ことにヨーロッパ特願公開0524554号公報に示される熟素子

エバポレータにおいて行われる。これにより形成されるジイソシアネートとアルコールは、例えば分別凝縮、ことに精留により分離されることができ、ジイソシアネートは例えば蒸留によりさらに精製され得る。

【0016】ホスゲン不存在法、ことに脂肪族（脂環式）ポリカルバメートの熱開裂により得られる脂肪族（脂環式）ポリイソシアネートを安定化するため、その物理的もしくは化学的特性、ことに部分的もしくは全体的三量体化可能性に悪影響を及ぼすことなく、それぞれのポリイソシアネートにおける二酸化炭素飽和点に達するまでの量の二酸化炭素を使用することができる。ただし経済的な理由から、二酸化炭素はポリイソシアネート組成物全重量に対し、0.3重量%まで、好ましくは0.004から0.3、ことに0.05から0.15重量%の量で使用するのが有利である。

【0017】二酸化炭素は、例えば粉末状態で好ましくは攪拌下に、ホスゲン不存在方法で得られた脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート中に導入され得る。他の変形法として、二酸化炭素は好ましくは攪拌しつつ圧力下に脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート中に必要量圧入導通される。好ましい実施態様において、二酸化炭素は水溶液の形態で必要量を脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート中に貫流させ発泡させ、貯蔵期間中にさらに必要量が追加添加される。この場合、二酸化炭素は適当なノズルを経て貯蔵容器中に導入するのが好ましい。

【0018】新規方法により安定化された脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート組成物、ことにヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネートおよび1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン組成物は、このようにして12週間以上貯蔵され得る。

【0019】ホスゲン不存在法、ことに脂肪族（脂環式）ポリカルバメートの熱開裂法により得られる脂肪族（脂環式）ポリイソシアネート組成物は、二酸化炭素単独の添加により安定化されるが、二酸化炭素を安定化作用を示す他の化合物と共に使用することもできる。

【0020】この付加的安定化剤としては、例えばフェノール性酸化防止剤であって、これは共存的に使用されるのが好ましい。例えば燐含有安定剤も共存し得る。

【0021】適当なフェノール性酸化防止剤としては、例えば少なくとも1個の立体障害フェノール基を有する化合物が挙げられ、この具体例として以下のものが使用される。

【0022】すなわち、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス-(6-*t*-ブチル

ー3-メチルフェノール)、4, 4'-メチリデン-ビス- (2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス- [4-メチル-6- (1-メチルシクロヘキシル)-フェノール]、テトラキス- [メチレン-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニル]-メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニル-メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン、N, N'-ヘキサメチレン-ビス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 3, 5-トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス- (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-ブタン、1, 3, 5-トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-メシチレン、エチレングリコール-ビス- [3, 3-ビス- (3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-ブチレート]、2, 2'-チオジエチル-ビス-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、ジ- (3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ジシクロペンタジエン、2, 2'-メチレン-ビス- (4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、2, 4-ビス- (*n*-オクチルチオ)-6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ジエチル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベジルホスホネート、トリエチレングリコール-ビス-3- (*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオネートなどである。

【0023】これらのうち、ことにオクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス- (4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス- (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス-3- (*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオネート、テトラキス- [メチレン-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニル]-メタン、そのうちでもことに2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールが極めて好ましく、有利に使用され得ることが実証されている。

【0024】適当な燐含有安定剤の具体例としては、ジステアリルペンタエリトリルジホスファイト、トリス-

(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-4, 4'-ビフェニレン)-ジホスファイト、トリス- (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-4, 4'-ビフェニレン)-ジホスホナイト、トリス- (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-ホスファイト、ネオペンチルグリコールトリエチレングリコールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリルジホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリフェニルホスファイトが挙げられる。

10 【0025】付加的安定剤、ことに上述例示したフェノール性酸化防止剤および/あるいは燐含有化合物は、例えばポリイソシアネート組成物全体に対し、0.001から0.1重量%、好ましくは0.005から0.05重量%の量で使用され得る。

【0026】ホスゲンの不存在下に、ことにポリカルバメートの熱開裂により製造された脂肪族 (脂環式) ポリイソシアネートは、このようにして二酸化炭素、フェノール性酸化防止剤および/あるいは燐含有化合物の組合わせにより、ことに全量に対し二酸化炭素含有量0.3重量%まで、好ましくは0.004から0.3重量%、ことに0.05から0.15重量%、少なくとも1種類のフェノール性酸化防止剤含有量0から0.1重量%、好ましくは0.001から0.05、ことに0.01から0.03重量%、少なくとも1種類の燐含有化合物含有量0から0.1重量%、好ましくは0.001から0.05、ことに0.01から0.03重量%の量割合で安定化されるのが好ましい。

【0027】

【実施例】

30 実施例1

1, 6-ヘキサメチレンジブチルウレタンの熱開裂により得られたヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート (HD I) に、23℃において無水二酸化炭素ガスを5分間導通し、約1000ppmの二酸化炭素分を含有するHD I 試料をV2Aステンレススチール製容器中に40℃で貯蔵した。

【0028】対比例1

上述したHD I 組成物を、二酸化炭素不存在下に同様条件で貯蔵した。

40 【0029】 (イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート混合物の調製) 30日間にわたる貯蔵後、上記HD I 組成物を、攪拌しながら80℃において、50ppmのN, N, N-トリメチル-N- (2-ヒドロキシプロピル)-アンモニウム-2-エチルヘキサノエートの存在下に三量体化した。1時間後にジブチルホスフェートを添加し、反応を停止させた。

【0030】反応混合物を測定して以下の結果を得た。

【0031】

【表1】

	実施例 1	対比例 I
貯蔵後残存組成分 100 重量%に対する HDI 含有分 (重量%)	オリゴマー > 99.9	オリゴマー 99.62
三量体化後の反応混合物中における NCO 含有分 (重量%)	39.3	47.8
三量体化後の反応混合物の Hazen カラーナンバー	169	412

この結果は、二酸化炭素存在下の貯蔵後において、実施例 1 による新規の HDI 組成物が比較的少ないオリゴマー含有分を示し、従って比較的安定化されており、三量体化後の反応混合物が比較的低いカラーナンバーを示し、従って対比例 I の HDI 組成物に対して比較的明るい、あるいは薄い色を有することを示している。

【0032】実施例 2

1, 6-ヘキサメチレンジブチルウレタンの熱開裂により得られる HDI 組成物に、23℃において無水二酸化炭素を 5 分間導通し、次いで 100 モル ppm の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを添加した。約 1000 ppm の二酸化炭素含有分を有する HDI 組成物を、40℃において V2A ステンレススチール容器中に貯蔵した。

【0033】対比例 I I

10 * 上述した HDI 組成物の若干量を、100 モル ppm の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールのみにより安定化し、実施例 2 と同様にして貯蔵した。

【0034】イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート混合物の調製

30 日間の貯蔵後に実施例 2 および対比例 I I による HDI 組成物を、攪拌しつつ 80℃において 500 ppm の N, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)-アンモニウム-2-エチルヘキサノエートの存在下に三量体化した。1 時間後にジブチルホスフェートを添加して、この反応を停止させた。

【0035】反応混合物を測定して以下の結果を得た。

【0036】

【表 2】

	実施例 2	対比例 II
貯蔵後残存組成分 100 重量%に対する HDI 含有分 (重量%)	オリゴマー 99.67	オリゴマー 98.75
三量体化後の反応混合物中における NCO 含有分 (重量%)	39.7	39.4
三量体化後の反応混合物の Hazen カラーナンバー	78	145

実施例 2 は、二酸化炭素で安定化したイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート HDI 組成物のカラーナンバーが、付加的安定剤としての 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの存在によりさらに改善されたことを示す。

【0037】実施例 3

1, 6-ヘキサメチレンジブチルウレタンの熱開裂により製造された HDI 組成物に、23℃において無水二酸化炭素を 5 分間導通し、次いで 50 モル ppm の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールおよび 50 モル ppm のトリフェニルホスフェイトを添加した。1000 ppm の二酸化炭素含有分を示す HDI 組成物を、5℃において V2A ステンレススチール容器中において貯蔵した。

【0038】対比例 I I I

上述した HDI 組成物の若干のものを 50 モル ppm の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールと 50 モル ppm のトリフェニルホスファイトのみで安定化し、実施例 3 と同様に貯蔵した。

【0039】(イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート混合物の調製) 30 日間にわたる貯蔵後、実施例 3 と対比例 I I I による HDI 組成物を、攪拌下に 80℃において 500 ppm の N, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)-アンモニウム-2-エチルヘキサノエートの存在下に三量体化した。1 時間後にジブチルホスフェートを添加して反応を停止させた。

【0040】反応混合物を測定して以下の結果を得た。

【0041】

【表 3】

11

12

	実施例3	対比例III
貯蔵後残存組成分100重量%に対する HDI含有分(重量%)	オリゴマー > 99.9	オリゴマー 99.69
三量体化後の反応混合物中における NCO含有分(重量%)	38.3	38
三量体化後の反応混合物のHazen カラーナンバー	49	58

実施例3は二酸化炭素で安定化されたイソシアヌレート 10 4-メチルフェノールおよびトリフェニルホスファイト
基含有ポリイソシアネートHDI組成物のカラーナンバーの存在下にさらに改善されたことを示す。
ーが、付加的安定剤としての2,6-ジ-tert-ブチル-

フロントページの続き

(72)発明者 シュテファン、ヴォルフ
ドイツ、67117、リムブルガーホーフ、カ
ールーボッシューシュトラッセ、43